

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63309392
PUBLICATION DATE : 16-12-88

APPLICATION DATE : 11-06-87
APPLICATION NUMBER : 62146085

APPLICANT : NIPPON STEEL CORP;

INVENTOR : OGAWA TADAO;

INT.CL. : B23K 35/30

TITLE : FILLER MATERIAL FOR TIG WELDING FOR AUSTENITIC HEAT RESISTANT ALLOY

ABSTRACT : PURPOSE: To improve creep characteristic, oxidizing resistance, ductility and crack resistance for weld part at high temp. by specifying composition of filler material at the time of welding to heat resistant alloy for using to boiler, etc., of thermal power station.

CONSTITUTION: The composition of the filler material is made to 0.02~0.15wt.% C, 0.1~3.5% Si, 0.3~1.5% Mn, 18~35% Cr, 16~50% Ni, 0.5~3.0% Mo, 0.01~0.3% V, 0.01~0.5% Ti, 0.01~0.5% Nb, 0.003~0.01% B, $\leq 0.04\%$ P, $\leq 0.005\%$ S, 0.02~0.4% N and the balance Fe with inevitable impurities. In austenitic alloy, V and N are coexisted and Mo, Ti, Nb, V and B are added as complexing and by executing entering into solid solution, precipitation and strengthening of grain boundary of these elements to the weld metal, the creep rupture strength is improved. Therefore, the reliability of the weld joint can be remarkably improved.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-309392

⑪ Int.Cl.⁴

B 23 K 35/30

識別記号

3 2 0

庁内整理番号

D-7362-4E

⑬ 公開 昭和63年(1988)12月16日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 オーステナイト系耐熱合金用TIG溶接用溶加材

⑮ 特 願 昭62-146085

⑯ 出 願 昭62(1987)6月11日

⑰ 発 明 者 榎 井 英 夫 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社
第2技術研究所内

⑱ 発 明 者 小 川 忠 雄 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社
第2技術研究所内

⑲ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 谷山 輝雄 外3名

明 細 書

ことを特徴とするオーステナイト系耐熱合金用
TIG 溶接用溶加材。

1. 発明の名称

オーステナイト系耐熱合金用TIG 溶接用溶加材

2. 特許請求の範囲

(1) 重量 (%) で

C: 0.02~0.15%

Si: 0.1 ~ 3.5 %

Mn: 0.3 ~ 1.5 %

Cr: 18~30%

Ni: 16~50%

Mo: 0.5 ~ 3.0 %

V: 0.01~0.3 %

Ti: 0.01~0.5 %

Nb: 0.01~0.5 %

B: 0.003 ~ 0.01%

P: 0.04% 以下

S: 0.005 % 以下

N: 0.02~0.4 %

(2) 重量 (%) で

C: 0.02~0.15%

Si: 0.1 ~ 3.5 %

Mn: 0.3 ~ 1.5 %

Cr: 18~30%

Ni: 16~50%

Mo: 0.5 ~ 3.0 %

W: 0.1 ~ 6.0 %

V: 0.01~0.3 %

Ti: 0.01~0.5 %

Nb: 0.01~0.5 %

B: 0.003 ~ 0.01%

P: 0.04% 以下

S: 0.005 % 以下

N: 0.02~0.4 %

を含有し、残部鉄および不可避不純物からなる

を含有し、残部鉄および不可避不純物からなる

ことを特徴とするオーステナイト系耐熱合金用

TIG 溶接用溶加材。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は火力発電、原子力発電のボイラー等に使用されるオーステナイト系耐熱合金を溶接する溶加材に関するものであり、さらに詳しくは高温におけるクリープ特性、耐酸化性、靱性および耐割れ性にすぐれた溶接金属を与えるTiG溶接用溶加材に係るものである。

[従来の技術]

近年、火力発電所の大型化に伴い、ボイラーが高温、高圧下で使用される傾向にある。高温、高圧化によって得られるプラントの効率の上昇分は、例えば蒸気温度を現状の538℃から650℃に高め、圧力を3500psigから5000psigまで高めた場合、約7%であるといわれている。このような蒸気条件で使用できるボイラー用耐熱合金の開発が進められている。

蒸気温度650℃の場合、ボイラーのメタル温度は720℃付近になるが、この使用温度に耐える耐熱材料は従来のSUS347, SUS316, SUS310の

ボイラー用耐熱合金を対象とするものではなく、Niベースによるコスト面の問題と、クリープ強度や耐割れ性にすぐれたオーステナイト系耐熱合金用TiG溶接用溶加材を提供するに至っていない。

これらのことから高クリープ強度を有するTiG溶接用溶加材の開発が望まれている。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明はこのような事情にかんがみ、オーステナイト系耐熱合金の溶接において、高いクリープ強度を有したTiG溶接用溶加材を提供するものである。

[問題点を解決するための手段]

本発明の要旨とするところは、①重量パーセントでC: 0.02~0.15%, Si: 0.1~3.5%, Mn: 0.3~1.5%, Cr: 18~30%, Ni: 16~50%, Mo: 0.5~3.0%, V: 0.01~0.3%, Ti: 0.01~0.5%, Nb: 0.01~0.5%, B: 0.003~0.01%, P: 0.04%以下, S: 0.005%以下, N: 0.02~0.4%を含有するもの、②さらに①

オーステナイト鋼では不十分でさらに高強度のものが必要となる。また従来のオーステナイトステンレス鋼、例えばSUS347やSUS316では常温の耐食性を中心に考えて開発されてきた。このような観点から高温の使用に耐えうる成分的な検討を加えた高温強度、高温耐食性、溶接性などの点において、ボイラー用材料に必要な性能を具備する耐熱合金の開発研究がかなり進められてきている。

このような状況から耐酸化性、クリープ特性を含む高温強度特性、靱性および耐割れ性にすぐれた溶接溶加材の開発が必要となり、例えば特開昭59-66994号公報に開示されている如く、Ni基耐熱合金に微量のBを含有させることにより、クリープ特性上の欠陥のない溶接金属が得られるようにしたNi基耐熱合金の溶接用溶加材が提案されている。また特公昭61-25472号公報では特定%のC, Ti, Zr, Cr, Mo等を含み、残部Niからなるニッケル基耐熱材料のTiG溶接用溶加材の技術を示しているが、いずれも前述のボイ

ラー用耐熱合金を対象とするものではなく、Niベースによるコスト面の問題と、クリープ強度や耐割れ性にすぐれたオーステナイト系耐熱合金用TiG溶接用溶加材を提供するに至っていない。

溶接金属のクリープ強度を高めるには(a)固溶体をつくることによる強化、(b)微細析出物をつくることによる強化、(c)粒界の強度を高めることが有効な手段であり、これには本発明者らは鋭意研究の結果、オーステナイト系合金にV, Nを共存させることと、Mo, W, Ti, Nb, V, Bの複合添加が有効であることを見出した。基本的には溶接金属にMo, Wを固溶させ、Ti, Nb, Vによる炭化物、窒化物を微細に析出させ、Bによって粒界強度を高めることがクリープ破断強度の向上に有効である。

耐高温腐食性の向上にはCrを高めることが有効であるがオーステナイトの安定度を下げることによるクリープ強度の低下、或いは σ 相の生成による靱性、強度の低下等の問題を生ずる。

これを防ぐためにはCr量に見合う量のNiを含

有させる必要がある。また本発明者らはこのような耐高温腐食性にSiが極めて顕著なことを見出している。

本発明はかかる知見に基いてなされたものであり、以下に作用とともに本発明を詳細に説明する。

[作 用]

本発明の最大の特徴はオーステナイト合金にV、Nを共存させ、Mo、W、Ti、Nb、V、Bを複合添加することにより、溶接金属にこれら元素の固溶、析出および粒界の強化を計ることによりクリープ破断強度を高めることにある。

次に各成分の限定理由について述べる。

C: 0.02~0.15%

Cは炭化物の形状や分布がクリープ破断強度や破断伸びに大きな影響を与えるので、Cr、Mo、Ti、B、Nbとクリープ特性に効果的な炭化物を形成するのに必要な量を最小限添加する必要がある。一方溶接高温割れを防止するためにはC量をできる限り下げる必要がある。以上の観点か

た結晶の大きさも高N材の方が小さくSi増量による結晶粒の粗大化をNが抑制していることが判る。さらに多数の材料について組織を調べた結果、この成分系の材料では結晶粒度番号が5以下のものは粗大結晶粒が局部的に形成され、混粒になる傾向の強いことが判った。さらにクリープ破断試験の結果、このように混粒で大きさが不均一なものはクリープ破断強度が低下することが判った。

第1図から混粒によるクリープ破断強度の低下をさけるためには例えばN量0.2%溶加材の場合にはSi量を1.7%以下に抑える必要があることがわかる。

以上の観察結果からSi添加により粗粒化、混粒化が促進されるのがN量の増加によりこの傾向が抑制されることが判った。この粗粒化・混粒化を抑制するには、SiとN量の割合が重量%で特定の関係式 $N\% \geq 0.01 + 0.1 Si\%$ を満足する範囲にあること、さらにNは高温クリープ強度を高めるのに0.4%までは効果があることな

らCの下限を0.02%、上限を0.15%とした。

Si: 0.1~3.5%

Siは次のような実験に基くものである。第1図は0.05% C, 1.0% Mn, 20% Cr, 25% Ni, 0.5% Mo, 0.01% V, 0.05% Ti, 0.2% Nb, 0.005% B, 0.02% P, 0.002% S, 0.2% Nの高N添加残部鉄および不可避不純物からなる溶加材(図中口印)と、0.1% C, 1.0% Mn, 21% Cr, 25% Ni, 0.5% Mo, 0.01% V, 0.1% Ti, 0.2% Nb, 0.004% B, 0.02% P, 0.003% S, 0.05% Nの通常のN含有残部鉄および不可避不純物からなる溶加材(図中○印)を用い、2水準のN量の異なるものについてそれぞれSi量を変化させ、これを1150℃×30分溶体化処理後、組織を調べ、結晶粒の大きさとSi量との関係を示したものである。同図から判るようにSiを高くすると、結晶粒が大きくなり、JIS規定による結晶粒度番号が低下する。

この傾向はN量が0.05%のもの(図中○印)より0.2%(図中口印)のものの方が少ない。ま

どの実験結果から上述の式を用いSiの上限を3.5%とした。またSiは脱酸剤として使用され、溶融金属の流動性を得るため、溶加材中含有量を0.1%以上にすることが必要であるのでSiの下限を0.1%とした。

Mn: 0.3~1.5%

Mnは脱酸を十分行い、健全な溶接金属を得るために必要で不純物として含有されるS成分を固定し、溶接性を向上させるので、0.3%以上は必要である。しかし添加量が多過ぎると耐酸化性を損なうので上限を1.5%とした。

Cr: 18~30%

Crは高温クリープ強度、耐高温酸化性などを向上させるので、耐熱合金の溶加材にとっては必須の元素である。SUS347と同等以上の耐高温酸化性が必要なので、Cr量の下限をSUS347のCr量と同量の18%とした。しかしCr量が多いと長時間加熱によりσ脆化が起り易くなる。Niを50%含有する合金鋼で25 Cr-20 Ni オーステナイトステンレス鋼SUS310以上のσ脆化特性を確

保するためにCr量の上限を30%とした。

Ni: 16~50%

Niは鋼に10%以上添加すると体心立方構造の鋼を面心立方構造の鋼に変えるので、安定した高温強度を確保する上で欠かせない元素であるが、ボイラーなど高温で長時間使用される高Cr系耐熱合金に起る σ 脆化を抑制するためには、16%以上添加する必要がある。しかしNi量が多くなるとオーステナイトが安定になると、加工硬化が起りやすく熱間加工性を劣化し伸線製造上から好ましくない。またコスト面でもNi量が多くなると高価になる。以上の理由によりNi量の上限を50%とした。

Mo: 0.5 ~ 3.0 %

Moは固溶体硬化作用や析出硬化作用によってクリープ破断強さを高めるのに必要な元素であるが0.5%未満では効果が少ないので添加量の下限を0.5%とした。しかしMoは偏析の傾向が強く、高温高圧下において偏析部において σ 化を促進し局部的な割れや腐食を起こし易くする場合がある。

またVは0.01%より少いと、Vを含む析出物が形成され難く、クリープ破断強さを高める効果は少ない。以上の点を考慮してV量の下限を0.05%、上限を0.3%とした。

Ti: 0.01~0.5 %

Nb: 0.01~0.5 %

Ti, Nbは炭素化合物形成元素でクリープ破断特性の改善に効果があることは従来認められている。Ti, Nb量はそれぞれ0.01%より少ないと高温クリープ破断強さに対して効果が少ない。また0.5%を超すと、炭・窒化物などの粗大化が起り易くクリープ破断強さを低下させる。以上の理由によりTiとNbの下限をそれぞれ0.01%、上限を0.5%とした。

B: 0.003 ~ 0.01%

Bはクリープ強さを高めるのに0.003%以上は必要であるが添加量が多いと溶接性および延性が劣化するので添加量の上限を0.01%とした。

P: 0.04%以下

Pは添加量が多いとクリープ中析出を促進し

ある。したがって添加量の上限を0.04%とした。

V: 0.01~0.3%

Vは高温クリープ中安定な析出物を形成し、クリープ破断強さを高める。第2図は0.05% C, 0.5% Si, 1.5% Mn, 20% Cr, 10% Ni, 0.03% P, 0.05% Mo, 0.002% Ti, 0.0005% B, 0.004% S, 0.028% Nを含有し残部鉄および不可避不純物からなる溶加材でV量を変化させた溶接金属について、550℃、31kgf/mm²のクリープ条件でクリープ破断した時のクリープ破断時間とV量との関係を示したものである。同図から判るようにVを添加するクリープ破断時間が長くなるが、0.3%を超えて添加してもクリープ破断時間の増加は認められない。これはVを含む析出物が熱的に安定で長時間にわたってクリープ破断強さの強化に寄与するため、N量が0.028%の場合、V量を0.3%を超えて添加すると析出物の粗大化が起り易く、クリープ破断強さを高める効果が減退するだけでなく、粗大化した析出物によってクリープ破断強さが劣化する場合がある。

クリープ脆化を促進させるので上限を0.04%とした。

S: 0.005 %以下

Sも粒界に偏析しクリープ中粒界の脆化を促進させるので上限を0.005%とした。

N: 0.02~0.4 %

Nは高Cr、高Ni系オーステナイト合金の高温クリープ強さを高めることが知られている。第3図は0.05% C, 0.5% Si, 1.0% Mn, 0.02% P, 0.002% S, 25% Ni, 20% Cr, 1.5% Mo, 0.2% Nb, 0.1% Ti, 0.005% B 残部鉄および不可避不純物からなる溶加材でN量を0.02%から0.4%まで変えたものについて、750℃、12kgf/mm²のクリープ破断試験を行い、クリープ破断時間とN量との関係を示したものである。N量を増すとクリープ破断強さが次第に強くなるが、N量が0.3%より多くなるとクリープ破断強さの増加傾向は少なくなり、0.4%を超えて添加してもクリープ破断強さを高める効果は期待できないし、クリープ破断伸びも劣化する。またNは

0.02%未満ではクリープ破断強さを高める作用は期待できない。以上の理由により N の上限を 0.4%、下限を 0.02% とした。

W: 0.1 ~ 8.0 %

さらに本発明においては、とくに高温長時間のクリープ破断特性を向上させる目的で W を添加することができる。W は Mo との複合添加で優れた高温特性を示すものであってその量は 0.1% 未満では効果がなく、また 8.0% を超すと耐酸化性に悪影響を及ぼすので W の上限を 8.0%、下限を 0.1% とした。

次に本発明溶加材の効果を実施例についてさらに具体的に述べる。

[実施例]

板厚 20mm に溶加材と同成分の溶解材を圧延し、第 4 図に示すような開先 (厚さ $T = 20\text{mm}$ 、開先角度 $\theta = 20^\circ$ 、ルートギャップ $L = 14\text{mm}$) を形成、第 1 表に示す成分組成のワイヤ径 $1.6\phi\text{mm}$ の溶加材、溶接電流 150 ~ 220A、電圧 8 ~ 11V、溶接速度 5 ~ 12cm/min の溶接条件で

のであるが N を 0.4% 添加することにより、Si 増加による強さの減少は抑制されている。

試料番号 12, 13 は特許請求の範囲 (2) に該当するものである。試料番号 12 は W 量を 3% に高めたもので W を添加することによりクリープ強さは強くなる。試料番号 13 は Ni 量を 50% と高めたものである。Ni を高くすることにより破断伸びの低下は抑制される。

TIG 溶接を実施した。

第 4 図中 1 は被溶接材、2 は裏当材を示す。

同第 1 表に 750℃、12kgf/mm² の応力での全溶接金属のクリープ破断時間、破断伸びを表わす。

第 1 表に示す溶加材のうち試料番号 1 から 6 までは比較材料で 1 は SUS347、2 は SUS304 相当材、3 は 25 Ni-20 Cr を基本成分としたもので W、V、Ti、Nb、B を添加しないものである。試料番号 4, 5, 6 はいずれも V、Ti、Nb、B のいずれかが添加されていない Ni-Cr 系オーステナイト溶加材である。試料番号 7, 8, 9, 10, 11 は特許請求の範囲 (1) に該当する本発明溶加材である。

試料番号 7, 8 は N を 0.05% とし V をそれぞれ 0.1、0.2% 添加したものである。V 添加なしの試料番号 5 に比べ、強さが増しかつクリープ破断伸びも増す。試料番号 9, 10 は V を 0.23% とし N を 0.121、0.231、0.4% 添加したもので V が存在すると N を添加し強さを高めても伸びの減少が少ない。また試料番号 11 は Si を 1.0% にしたも

第 1 表 供試験材の化学組成とクリープ破断特性

(wt %)

区分	試料番号	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Mo	W	V	Ti	Nb	B	N	P	S	750℃ 破断時間	12kgf/mm ² 破断伸び
比較例	1	0.049	0.48	1.36	18.5	11.3	残	—	—	—	—	0.98	—	0.008	0.014	0.005	80	82.1
	2	0.050	0.84	0.98	18.1	8.9	#	—	—	—	—	—	—	0.010	0.021	0.003	65	65.3
	3	0.091	0.51	1.03	20.4	25.5	#	1.40	—	—	—	—	—	0.005	0.020	0.004	160	48.3
	4	0.101	0.53	1.01	27.1	31.1	#	1.46	—	—	0.10	0.21	0.001	0.032	0.018	0.003	90	62.1
	5	0.16	0.50	1.02	25.0	13.8	#	1.01	—	—	—	—	—	0.030	0.021	0.002	80	65.1
	6	0.10	0.51	1.03	22.0	36.2	#	1.50	—	—	0.11	0.27	0.005	0.050	0.023	0.0014	170	44.8
本発明例	7	0.09	0.49	1.01	20.3	25.3	#	1.49	—	0.10	0.05	0.11	0.004	0.051	0.021	0.0020	250	82.1
	8	0.15	0.50	1.02	21.1	25.2	#	1.50	—	0.21	0.03	0.08	0.005	0.062	0.022	0.0015	210	80.2
	9	0.12	0.46	0.98	19.8	27.1	#	1.60	—	0.23	0.03	0.05	0.004	0.121	0.019	0.0020	423	68.4
	10	0.09	0.51	1.00	23.1	25.3	#	1.70	—	0.22	0.03	0.04	0.005	0.231	0.023	0.0021	930	48.2
	11	0.10	1.0	1.02	21.3	26.3	#	1.45	—	0.23	0.03	0.06	0.003	0.40	0.022	0.0018	1150	49.1
	12	0.12	0.65	1.21	21.5	31.2	#	1.82	1.03	0.10	0.11	0.21	0.004	0.080	0.020	0.0021	1020	38.2
	13	0.09	1.30	1.03	25.0	50.0	#	2.50	1.03	0.12	0.15	0.50	0.007	0.12	0.020	0.0016	1035	50.2

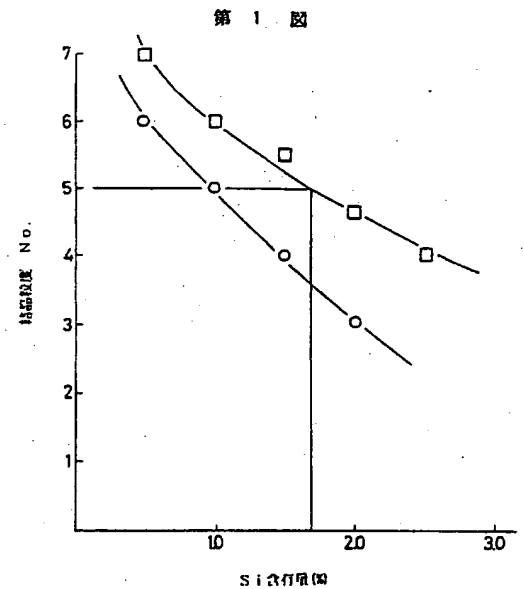
【発明の効果】

本発明溶接材は高温でのクリープ強度を著しく高めたものである。第1表に示したように溶接溶接材組成が本発明の要件を満たすものは、本発明の要件を満たさないもの（比較例）と比べて高温クリープ特性にすぐれていることは明らかである。各種発電ボイラーに使用されるオーステナイト鋼をTIG溶接する場合に本発明に係る溶接材を使用することにより溶接継手の信頼性を大幅に向上させることができる。

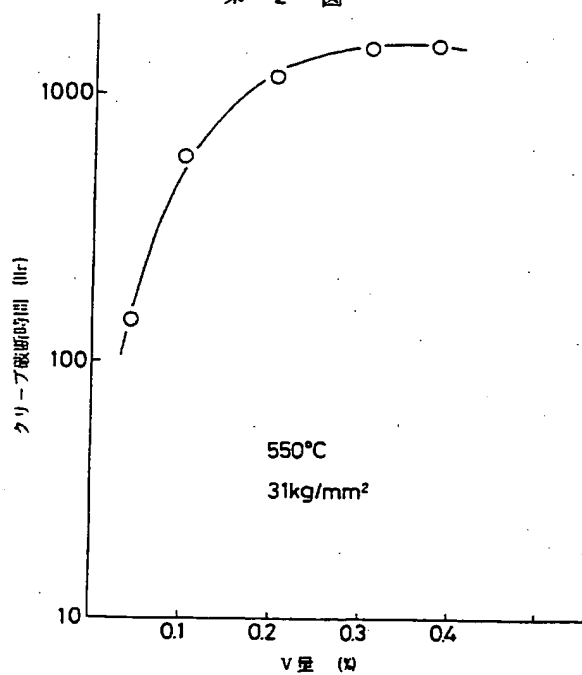
4. 図面の簡単な説明

第1図はSi量と結晶粒度の関係を示す図、第2図はクリープ破断強さに及ぼすVの影響を示す図、第3図はクリープ破断強さに及ぼすNの影響を示す図、第4図は実施例に用いた溶接部の開先形状を示す断面図である。

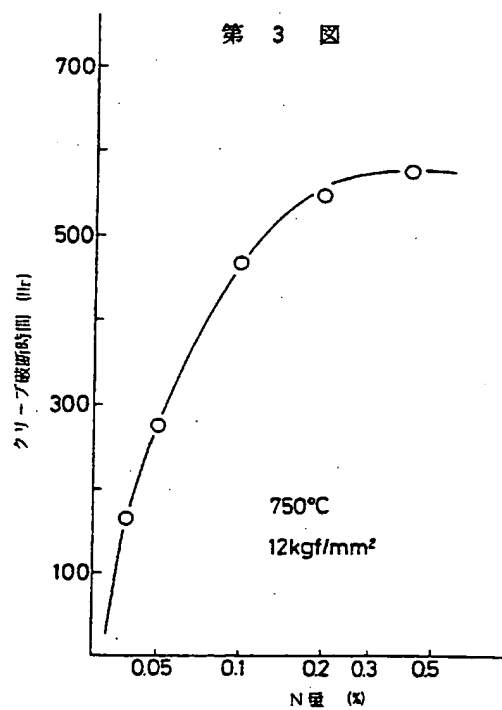
1 一被溶接材 2 一基当材



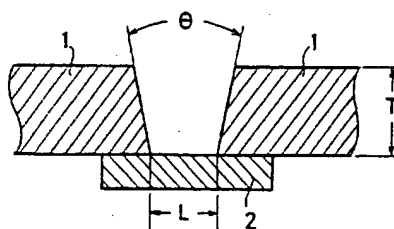
第 2 図



第 3 図



第 4 図



1 : 被溶接材
2 : 裏当材